

(17)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026490

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C07F 17/00

C08F 4/642

C08F 10/00

// C07F 7/00

(21)Application number : 11-120465

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing :

27.04.1999

(72)Inventor : KAWAI KOJI

MICHIGAMI KENJI

YAMASHITA MASAHIRO

SUNAGA TADAHIRO

ISHII YUKIO

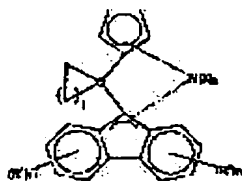
(30)Priority

Priority number : 10123576

Priority date : 06.05.1998

Priority country : JP

(54) NEW METALLOCENE COMPOUND AND PRODUCTION OF POLYOLEFIN
USING THE SAME



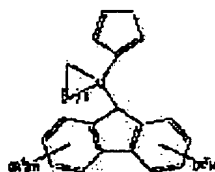
I



II



III



IV

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new metallocene compound comprising a specific metallocene compound having a ligand containing a fluorenyl group, useful as a homogenous system catalyst for olefin polymerization, etc., capable of providing a syndiotactic polymer having high stereoregularity and low-molecular weight.

SOLUTION: This compound is shown by formula I (R1 and R2 are each an alkyl, an aryl or a silicon-containing alkyl; M is a metal selected from the group IV of the periodic table; Q is C or Si; X is a halogen, an alkyl or an anionic ligand; (i) is an integer of 1-10; (n) is an

integer of 1-4; (m) is an integer of 0-41; (h) is an integer of 1-3) [e.g. cyclopropylidene(cyclopentadienyl)(2,7-ditert-butylfluorenyl)zirconium dichloride or the like] and is useful as a homogeneous system catalyst for olefin polymerization, etc. The compound is obtained by reacting a cycloalkylfulvene of formula II with a fluorene alkali metal compound of formula III (L is an alkali metal) to give a compound of formula IV and reacting the compound with a compound of a metal of the group IV of the periodic table.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26490

(P2000-26490A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 F 17/00		C 0 7 F 17/00	
C 0 8 F 4/642		C 0 8 F 4/642	
	10/00	10/00	
// C 0 7 F 7/00		C 0 7 F 7/00	A

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-120465
(22) 出願日 平成11年4月27日 (1999.4.27)
(31) 優先権主張番号 特願平10-123576
(32) 優先日 平成10年5月6日 (1998.5.6)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者 川合 浩二
山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号
三井化学株式会社内
(72) 発明者 道上 憲司
山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号
三井化学株式会社内
(74) 代理人 100070219
弁理士 若林 忠 (外3名)

最終頁に続く

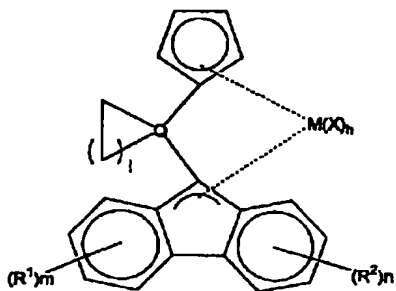
(54) 【発明の名称】 新規メタロセン化合物、及びそれを用いたポリオレフィンの製造方法。

(57) 【要約】

【課題】 新規メタロセン化合物の提供および特に高立体規則性かつ低分子量のポリオレフィンを製造する方法の提供。

【解決手段】 下記新規メタロセン化合物及びそれを含む触媒系でオレフィンを重合する。

【化1】



[1]

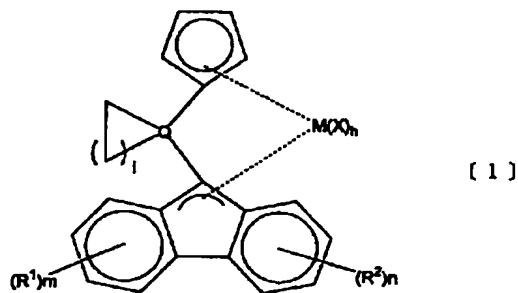
(式中、R¹、R² はアルキル基、アリール基、ケイ素含有アルキル基から選ばれ、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Qは炭素またはケイ素であり、Xはハ

ロゲン、アルキル基またはアニオン配位子であり、これらのうち同一または異なる組合せで選んでもよく、i は1から10の整数、nは1~4の整数、mは0~4の整数、hは1~3の整数である。)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式〔1〕（化1）で表される新規メタロセン化合物。（式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基、アリール基、ケイ素含有アルキル基から選ばれ、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Qは炭素またはケイ素であり、Xはハロゲン、アルキル基またはアニオン配位子であり、これらのうち同一または異なる組合せて選んでもよく、iは1から10の整数、nは1～4の整数、mは0～4の整数、hは1～3の整数である。）

〔化1〕



【請求項2】 式〔1〕において、 R^1 、 R^2 が2及び7位のtert-ブチル基、nおよびmが1、iが4、Mがジルコニウム、Qが炭素、Xが塩素、hが2である請求項1記載のメタロセン化合物。

【請求項3】 式〔1〕で表されるメタロセン化合物を含む系を用いてオレフィンを重合することを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

【請求項4】 式〔1〕で表されるメタロセン化合物と、有機アルミノキサンを用いることを特徴とするclaim3記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項5】 式〔1〕で表されるメタロセン化合物と、該化合物をカチオン性化合物に変換して安定なアニオン種を生成するイオン性化合物を含む系を用いる請求項3記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項6】 さらに有機アルミニウムを併用することを特徴とする請求項3記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項7】 式〔1〕で表されるメタロセン化合物と、不活性有機溶媒に不溶な支持体に担持された有機アルミノキサンを併用する、請求項3に記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項8】 支持体が官能基を有する高分子化合物である請求項7記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項9】 高分子化合物が無水ジカルボン酸をグラフトしたポリプロピレンである請求項8記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項10】 無水ジカルボン酸が無水マレイン酸である請求項9記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項11】 支持体が無機酸化物である請求項7記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項12】 ポリオレフィンの分子量(Mw)が1,000～100,000の低分子量ポリオレフィンである請求項3記載の方法。

【請求項13】 ポリオレフィンがシンジオタクチックポリプロピレンである請求項3記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規メタロセン化合物、及びそれを用いたポリオレフィンの製造方法に関する。さらに詳しくは、特定の構造を有するメタロセン化合物及びそれを用いてオレフィンを重合する工程からなるポリオレフィンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】オレフィン重合用の均一系触媒としては、いわゆるメタロセン化合物を含む触媒系がよく知られている。

【0003】通常メタロセン化合物を含む触媒系を用いてオレフィンを重合する方法は、多くの改良がなされている。

【0004】特に α -オレフィンを立体規則性重合する方法は、W. Kaminsky らによって報告されて以来、(Angew. Chem., 97, 507 (1985))、多くの改良がなされている。

【0005】これらの改良例として、メタロセン化合物のリガンド部分のシクロペンタジエニルの水素の幾つかをアルキルで置換したC2対称構造を有するメタロセン化合物が報告されており、これらのメタロセン化合物で得られるアイソタクチックな重合体の立体規則性を改良しようとする試みが一般的にされている。(山崎ら、Chemistry Letters, 1853 (1989)、特開平4-268307号公報等)

また、同様な試みとしてC2対称構造を有するエチレンビスインデニル誘導体をリガンドとするメタロセン化合物を含む触媒系によるオレフィン重合体の立体規則性を改良しようとする試みが数多く報告されている。(例えば、Organometallics, 13, 954 (1994)、J. Organomet. Chem., 288, 63 (1985) 等)。

【0006】一方、J. A. Ewenは、Cs対称構造を有するシクロペンタジエニルとフルオレニルをジメチルメタンで架橋したメタロセン化合物を含む触媒系が α -オレフィンをシンジオタクチックな立体規則性で重合することを見出した。(J. Am. Chem. Soc., 110, 6255 (1988))。このメタロセンの改良としてフルオレニルに代えて2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニルを導入することによって立体規則性をさらに制御する試みがなされている(特開平4-69394号公報)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのCs対称構造のメタロセン化合物を用いて高立体規則性でかつ低分子量のシンジオタクチックな α -オレフィ

ンの重合体を合成する試みは、例えば重合時に大量の水素を併用するなど、実用的な条件で得ることは困難であり、メタオセン化合物のさらなる改良が望まれていた。

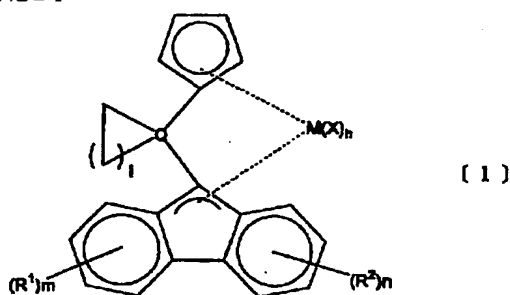
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決した、 α -オレフィンの重合体を合成する、新規な構造を有するメタロセン化合物及びそれを用いた重合方法について、鋭意検討し本発明を完成した。

【0009】即ち、本発明は、下記式〔1〕(化2)で表される新規メタロセン化合物である。

【0010】

【化2】



式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基、アリール基、ケイ素含有アルキル基から選ばれ、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Qは、炭素またはケイ素であり、Xはハロゲン、アルキル基またはアニオン配位子であり、これらのうち同一または異なる組合せで選んでもよく、iは1～10の整数、nは1～4の整数、mは0～4の整数、hは1～3の整数である。

【0011】また、本発明は、式〔1〕で表されるメタロセン化合物を用いてオレフィンを重合することを特徴とするオレフィンの重合方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において、式〔1〕の R^1 と R^2 はアルキル基、アリール基、ケイ素含有アルキル基から選ばれる。

【0013】アルキル基としては、好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、その具体例としてはメチル、エチル、n-プロピルまたはイソプロピル、2-メチルプロピルまたはtert-ブチルまたはシクロヘキシル、ノルボルニル、メントル等が挙げられる。

【0014】また、アリール基としては、好ましくは炭素数6～20のアリール基であり、その具体例としてはフェニル、トリル、ナフチル等が挙げられる。また、ケイ素含有アルキル基としては、好ましくは炭素数1～20のケイ素含有アルキル基であり、その具体例としては、トリメチルシリル、ジメチルエチルシリル等が挙げられる。

【0015】また、 R^1 と R^2 の置換位置はそれぞれフルオレンの1位～4位または5位～8位のいずれの位置

にあっても良く、また、nが1～4、mが0～4の範囲でいくつあっても良い。

【0016】本発明において、Qは炭素またはケイ素であり、iが1～10のシクロアルキル基を形成している。

【0017】例えば、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン等またはシクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレン等を構成する。

【0018】本発明において、式〔1〕のMは、周期表第4族から選ばれる金属であり、Mとしてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。

【0019】Xはハロゲン、アルキル基またはアニオン配位子であり、これらから同一または異なる組合せで選ばれる。

【0020】ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。アルキル基としては、好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、その具体例としては、メチル、エチル、ブチル、イソプロピルまたはtert-ブチル等が挙げられる。

【0021】アニオン配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィンまたはトリフェニルホスフィンまたはジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物が挙げられる。

【0022】または、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、または、テトラヒドロフラン(以下、THF)ジエチルエーテル、ジオキサン、1、2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が挙げられる。

【0023】これらのうち、Xは同一でも、または異なる組合せでもよい。

【0024】本発明において、式〔1〕で表されるメタロセン化合物の前駆体であるリガンドは、例えば、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル)シクロプロパン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル)シクロブタン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル)シクロペンタン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル)シクロヘキサン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル)シクロヘプタン、1-シクロペンタジエニル-1-(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)シクロプロパン、1-シクロペンタジエニル-1-(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)シクロブタン、1-シクロペンタジエニル-1-(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)シクロペンタン、1-シクロペンタジエニル-1-(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)シクロヘキサン、1-シクロペンタジエニル-1-(3, 6-ジtert-ブチ

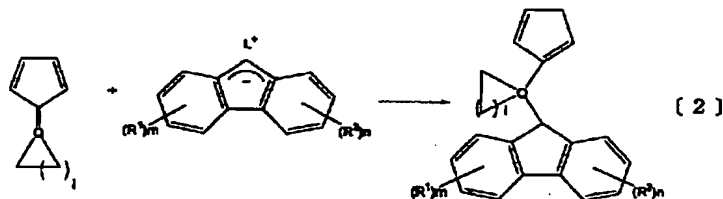
ルフルオレニル) シクロヘプタン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロアロパン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロブタン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロペンタン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロヘキサン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロヘプタン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロアロパン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロブタン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロペンタン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロヘキサン、1-シクロペンタジエニル-1-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロヘプタン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) シクロジメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) シクロトリメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) シクロテトラメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) シクロペンタメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) シクロヘプタメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) シクロジメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロトリメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロテトラメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロペンタメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロヘプタメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロジメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロトリメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロテトラメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロペンタメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロヘプタメチレンシラン等が挙げられる。

ン、シクロペンタジエニル-(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) シクロテトラメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) シクロペンタメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) シクロヘプタメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロジメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロトリメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロテトラメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロペンタメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) シクロヘプタメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロジメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロトリメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロテトラメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロペンタメチレンシラン、シクロペンタジエニル-(2, 7-ジフェニルフルオレニル) シクロヘプタメチレンシラン等が挙げられる。

【0025】本発明において式[1]で表されるメタロセン化合物の前駆体である前記リガンドの製造方法は特に限定はないが、例えば式[2](化3)または式[3](化4)のように合成することができる。

【0026】

【化3】

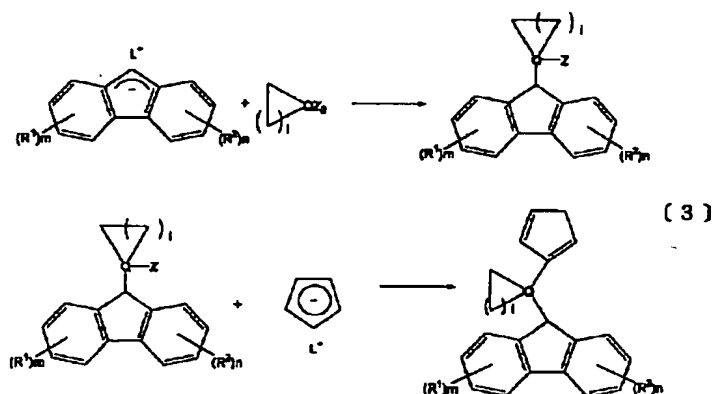


(式中、R¹、R² はアルキル基、アリーール基、ケイ素含有アルキル基から選ばれ、Qは炭素またはケイ素であり、Lはアルカリ金属であり、iは1~10の整数、n

は1~4の整数、mは0~4の整数である。)

【0027】

【化4】



(式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基、アリール基、ケイ素含有アルキル基から選ばれ、 Q は炭素またはケイ素であり、 L はアルカリ金属であり、 Z はハロゲンであり、 i は1~10の整数、 n は1~4の整数、 m は0~4の整数である。) 上記の反応におけるアルカリ金属としては、特に、リチウム、ナトリウムまたはカリウムが好ましく用いられ、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0028】また、上記の反応は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素またはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素またはTHF、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテルの有機溶媒中で、 -80°C ~ 200°C の温度範囲で行うことができる。

【0029】また、式[2]または式[3]の反応で得られた、式[1]のメタロセン化合物の前駆体であるリガンドは、水素化アルカリ金属または有機アルカリ金属と上記の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素またはエーテル等の有機溶媒中で、反応温度が -80°C ~ 200°C の範囲で接触させることでジアルカリ金属塩とする。

【0030】上記反応で用いるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、水素化アルカリ金属としては、水素化ナトリウム、水素化カリウム等が挙げられる。

【0031】式[1]のメタロセン化合物は、該リガンドのジアルカリ金属塩と周期表第4族から選ばれる金属のハロゲン化物と反応させ、合成することができる。

【0032】具体的には、周期表第4族から選ばれる金属のハロゲン化物は、三価または四価のチタニウムのフッ化物、塩化物、臭化物またはヨウ化物またはこれらのTHF、ジエチルエーテル、ジオキサンまたは1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類との錯体、またはジルコニウムの四フッ化物、四塩化物、四臭化物及び四ヨウ化物またはこれらのエーテル錯体、またはハフニウムの四フッ化物、四塩化物、四臭化物及び四ヨウ化物またはこれらのエーテル錯体が、挙げられる。

【0033】該ジアルカリ金属塩と周期表第4族金属ハ

ロゲン化物との反応は、好ましくは、両者を等モル用いて、有機溶媒中、反応温度が -80°C ~ 200°C の範囲で行うことができる。

【0034】用いられる有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素、またはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、またはTHF、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテルまたはジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素等が好ましく用いられる。

【0035】以下に本発明における式[1]で表されるメタロセン化合物の具体例を示すが、特に、これに限定されるものではない。シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル)ジルコニウムジク

ロライド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロヘプタリデン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)

(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロヘプタリデン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド等。

【0036】または、シクロジメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロトリメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロテトラメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)

(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロペンタメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロヘプタメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロジメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロトリメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロテトラメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロペンタメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロヘプタメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロジメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロトリメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロテトラメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロペンタメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ

(トリメチルシリル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロヘプタメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロジメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロトリメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロテトラメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロペンタメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロヘプタメチレンシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド等が挙げられる。

【0037】または、上記のメタロセン化合物の塩素の一部または全部を他の置換基に変換したものも本発明のメタロセン化合物に含まれる。例えば上記メタロセン化合物を塩素を臭素、ヨウ素またはフッ素に変換したメタロセン化合物、上記メタロセン化合物のハロゲンをアルキル基、例えばメチル基に変換したメタロセン化合物、上記のメタロセン化合物のハロゲンをトリメチルホスフィンに変換したメタロセン化合物、上記のメタロセン化合物のハロゲンをアルコキシ基、例えばメトキシに変換したメタロセン化合物、あるいは、上記のメタロセン化合物にTHFが配位したメタロセン化合物等が挙げられる。

【0038】また、これら上記のメタロセン化合物のジルコニウムに代えてチタニウムまたはハフニウムであるメタロセン化合物が挙げられる。

【0039】本発明において式[1]で表されるメタロセン化合物を含む触媒系を用いて重合するオレフィンとしては炭素数2~20の α -オレフィン(エチレンも含む)、好ましくは炭素数2~10の α -オレフィンである。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、スチレン等が挙げらる。また、ブタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン等の炭素数4~20のジエンも本発明ではオレフィンとして包含される。

【0040】さらに、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、メチルノルボルネン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン等の環状オレフィン、あるいは、アリルトリメチルシラン、ビニルトリメチルシラン等のケイ素含有オレフィン等も本発明ではオレフィンとして包含される。

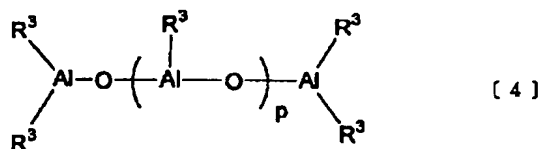
【0041】また、これらのオレフィンは単独で重合しても、2種類以上の組み合わせで共重合してもよい。

【0042】本発明では、オレフィン重合触媒として、通常メタロセン化合物と併用で用いられている助触媒を使用することができる。

【0043】本発明において、式〔1〕で表されるメタロセン化合物を用いるオレフィンの重合に併用する有機アルミノキサンとしては下記式〔4〕（化5）、または、式〔5〕（化6）で表される化合物が用いられる。

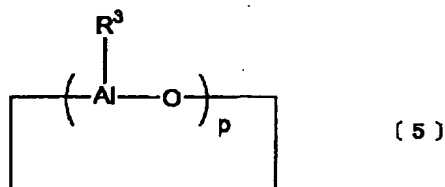
【0044】

【化5】



【0045】

【化6】



（式中R³ は同じでも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、または水素であり、pは2～50、好ましくは10～35の整数である。）オレフィンの重合においては、これらの式

〔4〕及び〔5〕で表される有機アルミノキサンの、式〔1〕で表されるメタロセン化合物に対する使用割合としては、アルミニウム／メタロセン化合物として1～10,000モル倍であるのが一般的である。

【0046】上記有機アルミノキサンを使用するに際し、炭素数1～20の有機アルミニウム化合物を併用することも可能であり、この場合はアルミノキサンは比較的少量で良好な性能が得られる。有機アルミニウム化合物、式〔1〕で表されるメタロセン化合物に対する使用割合としては、アルミニウム／メタロセン化合物として1～10,000モル倍であるのが一般的である。

【0047】このような有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリアロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジプロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジn-ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジsec-ブチルアルミニウムクロリド等が挙げられる。

【0048】また、本発明において用いられる式〔1〕で表されるメタロセン化合物及び／または、式〔4〕ま

たは〔5〕で表される有機アルミノキサンを、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素の不活性有機溶媒に不溶な支持体に接触させて用いてもよい。

【0049】その支持体としては、無機酸化物、あるいは官能基を有する不活性有機溶媒に不溶な有機高分子化合物等が用いられる。

【0050】本発明において、式〔4〕及び〔5〕で表される有機アルミノキサンまたはメタロセン化合物を、無機酸化物と接触して得られる固体触媒成分の調製に使用される無機酸化物としては、酸化物で内部に空洞を有する物や、比較的細孔が大きく表面積の大きなものが好ましく利用できる。

【0051】酸化物としては、SiO₂、Al₂O₃、CaO、Na₂O、K₂O、MgO、MnO_m（mは1～2）、TiO₂、ZrO₂等が挙げられる。また中空の無機酸化物、酸化物のゲル等も利用できる。通常、これらの無機酸化物の直径は1μm～0.1mm程度のものが好ましく利用できる。なかでも、シリカゲルやアルミナを含有するものは、有機アルミノキサンの担持量を多くすることができ好ましい。

【0052】無機酸化物は有機アルミノキサンと接触する前に、通常、予め焼成して乾燥させて用いるが、無水物でも10重量%以下の吸着水を含有していても良い。

【0053】本発明で使用される有機アルミノキサンを、無機酸化物と接触して得られる固体触媒成分は、上述の有機アルミノキサンに不活性である有機溶媒であるアルカン、芳香族炭化水素、エーテルまたはハロゲン化炭化水素に該無機酸化物を懸濁させ、50℃～200℃の温度で有機アルミノキサンと混合し、接触させることによって得られる。

【0054】ここで有機アルミノキサンの接触量は、少なくとも無機酸化物に担持されるべき量以上の有機アルミノキサンであり、1.5倍以上であり、好ましくは2.0倍以上である。この有機アルミノキサンの量が1.5倍未満であると触媒活性が十分得られないので好ましくない。

【0055】この無機酸化物と有機アルミノキサンの接触後、未反応の有機アルミノキサンを該固体触媒成分と分離する。その分離方法は、特に制限はないが、通常の濾過法や静置した後上澄み除去するデカンテーション法を利用することができる。さらに、分離した固体触媒成分は、必要に応じて不活性有機溶媒で洗浄しても良い。

【0056】また、本発明において式〔4〕及び〔5〕で表される有機アルミノキサンを、官能基を有する有機高分子化合物と接触して得られる固体触媒成分の調製に使用される、官能基を含有する有機高分子化合物の官能基としては、アルデヒド、カルボキシ、ケトン、カルボキシカルボニル（ジカルボン酸無水物）、エステル、ハロゲン化カルボニル、アミド、イミド等が挙げられる。

【0057】さらに、本発明で使用される官能基を含有

する有機高分子化合物としては、(1)、(2)、(3)が利用できる。

【0058】(1)該官能基を含有するモノマーを(共)重合して得られるもの。

【0059】(2)官能基のない高分子化合物に該官能基を含有するモノマーをグラフトまたはグラフト重合して得られるもの。

【0060】(3)該官能基を含有する化合物または官能基の前駆体化合物で変性して得られるもの。

【0061】さらに、これらを具体的に説明すると、

(1)の官能基を含有するモノマーを重合して得られる有機高分子化合物としては、モノマーとして、例えば、メタクリル酸、アクリル酸等のアクリル酸類、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル類；メタクリルアミド、アクリルアミド、クロトンアミド等のアクリルアミド類；酢酸ビニル、メチルビニルケトン、塩化アクリロイル、アクリルアルデヒド等のビニル類； β -プロピオラクトン等のラクトン類； ϵ -カプロラクタム等のラクタム類；テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート等のイソシアネート類； β -ベンジルアスパラギン酸無水物、4-ベンジルオキサゾリド-2, 5-ジオン等のN-カルボキシアミノ酸無水物類； ϵ -アミノカプロン酸、 ω -アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸等のカルボン酸無水物類；ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、フェニレンジアミン等のアミン類；アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸等のジカルボン酸類；アジピン酸ジクロリド、フタル酸ジクロリド等のハロホルミル類、テレフタル酸ジメチル等のエステル類；またはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ビスフェノールA等のアルコールまたはフェノール類などから選ばれるモノマーが、挙げられる。

【0062】これらのモノマーを、単独で、または、上記の2種類以上のモノマーの組み合わせで、または上記のモノマーと官能基を持たないモノマーとの組み合わせで、重合または共重合をラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、遷移金属触媒重合および開環重合、さらに重付加反応、付加縮合反応または重縮合反応い得られた高分子化合物が挙げられる。

【0063】官能基を持たないモノマーは、例えば、 α -オレフィン類、スチレン類、エポキシ基含有モノマー類、エーテル基含有モノマー類等である。

【0064】また、(2)の官能基を含有するモノマーを、グラフトまたはグラフト重合して得られる有機高分子化合物としては、官能基のない高分子化合物に、ジカルボン酸類などを、ラジカル反応、フリーデル・クラフト反応等の反応によってグラフトまたはグラフト重合し

て得られる有機高分子化合物が挙げらる。

【0065】官能基のない高分子化合物としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンコポリマー、ポリブテン、エチレン・ブテンコポリマー、エチレン・プロピレン・ブテンコポリマー、ポリイソブテン、ポリペンテン、ポリ4-メチルペンテン、ポリノルボルネン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン、ポリシロキサン等の高分子化合物が、挙げられる。

【0066】上記の官能基のない高分子化合物に、例えば、メタクリル酸、アクリル酸等のアクリル酸類、メタクリル酸メチル、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル類；メタクリルアミド、アクリルアミド、クロトンアミド等のアクリルアミド類；酢酸ビニル、メチルビニルケトン、塩化アクリロイル、アクリルアルデヒド等のビニル化合物；アセチルクロライド、アジピン酸ジクロリド、フタル酸ジクロリド等のハロホルミル類；無水酢酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物類；、マレイン酸、イタコン酸のジカルボン酸などをラジカル反応、フリーデル・クラフト反応等によりグラフトまたはグラフト重合して得られる高分子化合物が挙げられる。また、(3)の官能基を含有する化合物または該官能基の前駆体化合物で変性して得られる有機高分子化合物としては、例えば、高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピリジン、ニトロ化ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、セルロース等を、例えば、エステル化反応、酸化反応、還元反応、アシル化反応等の反応によって部分的に変性または改質された有機高分子化合物が挙げられる。

【0067】これらの官能基を含有する有機高分子化合物として、好ましくは、無水マレイン酸、無水イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル等をラジカル反応によってグラフトまたはグラフト重合されたポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンである。さらに、特に、無水マレイン酸をグラフトしたポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが、合成も簡便であり好ましい。

【0068】本発明において使用される官能基を含有する有機高分子化合物に有機アルミノキサンを接触して固体触媒成分とする方法としては、(I)、(II)又は(I II)の方法が、挙げられる。

【0069】(I)加熱した不活性有機溶媒に溶解させた官能基を含有する有機高分子化合物に有機アルミノキサンを接触する方法。

【0070】(II)不活性有機溶媒に懸濁させた官能基を含有する有機高分子化合物に有機アルミノキサンを接触する方法。

【0071】(III) 粉体の官能基を含有する有機高分子化合物に有機アルミノキサンを接触する方法。

【0072】ここで用いられる不活性有機溶媒は、アルカン、芳香族炭化水素、エーテルまたはハロゲン化炭化水素であり、好ましくは炭素数1から20のアルカン、炭素数6～20の芳香族炭化水素化合物、炭素数2～20のエーテルまたは炭素数1～20のハロゲン化炭化水素である。さらに具体的にはアルカンとしては、ペンタン、ヘプタン、オクタン、またはイソブタン、ネオペンタン、シクロペンタンまたはデカリン等が挙げられ、芳香族炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられ、エーテルとしては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタンおよびジオキサン等が挙げられ、またはハロゲン化炭化水素としてはジクロロメタン、クロロホルム等が挙げられる。また、不活性有機溶媒はこれらの混合物であっても良い。

【0073】さらに、(I)の方法では、室温で不活性有機溶媒に不溶性の官能基を含有する有機高分子化合物を不活性有機溶媒で40℃～250℃、好ましくは60℃～200℃の温度で加熱、溶解させた溶液と有機アルミノキサンと混合し、接触させる。

【0074】さらに、この接触処理した溶液に貧溶媒を加えて、沈殿させたものを濾過し、必要により、溶媒で洗浄して使用しても良い。溶媒を除去し、さらに振動ミル、ボールミル等によって粉砕してもよい。

【0075】また、(II)の方法は官能基を含有する有機高分子化合物を不活性有機溶媒に懸濁させ、-80℃～200℃、好ましくは-20℃～150℃の温度で有機アルミノキサンと混合し、接触させ、洗浄して使用しても良い。さらに、この接触処理した懸濁液に貧溶媒を加えて使用しても良い。

【0076】また、懸濁液から溶媒を除去し、さらに振動ミル、ボールミル等によって粉砕して使用してもよい。

【0077】また、(III)の方法は、実質的には溶媒の不存在下で粉体状の官能基を含有する有機高分子化合物をミキサーまたはミル等の混合機または粉砕機で-80℃～200℃、好ましくは-20℃～150℃の温度で有機アルミノキサンを混合し、接触させ、使用しても良い。さらに、得られた粉体を貧溶媒に懸濁させても良い。

【0078】また、本発明で使用される上記の(I)～(III)の方法による固体触媒成分は、必要に応じて不活性有機溶媒で洗浄しても良い。

【0079】本発明で使用する上記の(I)～(III)の方法による有機高分子化合物と有機アルミノキサンの接触量の割合は、該有機高分子化合物1gに対して有機アルミノキサンに含有されるアルミニウムのモル数として 1×10^{-5} ～0.1モル/g、好ましくは 1×10^{-4}

～0.01モル/gである。上記有機高分子化合物は、固体触媒成分の合成における官能基を含有する。

【0080】本発明において式[4]及び[5]で表される有機アルミノキサン、又は固体触媒成分の、式[1]で表されるメタロセン化合物に対する使用量は、該メタロセン化合物の遷移金属のモル数に対する有機アルミノキサンまたは固体触媒成分中の有機アルミノキサンに含有されるアルミニウムのモル数の比(アルミニウム/遷移金属)として、1～10,000、好ましくは10～2,000である。固体触媒成分は、該有機アルミノキサンを官能基を有する有機高分子化合物と接触して得られる固体触媒成分、または該有機アルミノキサンを無機酸化物と接触して得られる。

【0081】本発明において式[1]で表されるメタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する際、併用される該メタロセン化合物をカチオン性化合物に変換し、安定な対アニオン種を生成するイオン性化合物を用いても良い。またその際に有機アルミニウム化合物を併用すると好ましい。イオン性化合物としては、具体例として、例えば、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(フェニル)ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレートなどのカルベニウムボラン、メタルボラン、アンモニウムボラン等が挙げられる。

【0082】また例えば、特表平1-501950号公報、同1-502036号公報などに例示されているものも用いることができる。

【0083】また、これらのイオン性化合物のメタロセン化合物に対する使用割合としてはイオン性化合物/メタロセンとして0.1～10モル倍である。

【0084】また、有機アルミニウム化合物としては、炭素数1～20の有機アルミニウム化合物が併用され、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジプロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジn-ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジsec-ブチルアルミニウムクロリドが挙げられる。

【0085】また、これらの有機アルミニウム化合物のメタロセン化合物に対する使用割合としては有機アルミニウム化合物/メタロセンとして1～10,000モル倍である。

【0086】本発明においてオレフィンの重合は、通常の溶媒重合法の他に塊状重合法、気相重合法の何れの方法でも行うことができ、重合温度としては、通常-100~200℃、好ましくは-20~100℃であり、重合圧力としては特に制限はないが好ましくは常圧-5 MPaゲージ圧である。重合に際して生成ポリマーの分子量を低下させるために水素を添加することができ、その量は目的とするポリマーの分子量にもよるが、オレフィン1 kg当たり0.01~20 NL程度が適当である。

【0087】本発明により得られるポリオレフィンは、GPCによる分子量Mwが1,000~100,000、好ましくは5,000~50,000、最も好ましくは5,000~40,000である。

【0088】

【実施例】以下に実施例を示しさらに本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

【0089】実施例1

〔メタロセン化合物の合成〕

(1) シクロヘキシルフルベン

脱水メタノール40mlにシクロペンタジエン8.2ml (100mmol) とシクロヘキサノン4.2ml (40mmol) を加え、ピロリジン5.0ml (60mmol) を0℃で滴下し、室温で3時間反応させた。次いで、酢酸3.8ml を0℃でゆっくり加え、さらに水20mlを加えてジエチルエーテルで抽出した。有機相を水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し溶媒を留去して5.95gの黄色液体を得た。

【0090】¹H-NMRスペクトル (90MHz、CDCl₃) δ 6.50(4H), 2.60(4H), 1.66(6H)。

【0091】(2) 1-シクロペンタジエニル-1-(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)シクロヘキサン。

【0092】2,7-ジtert-ブチルフルオレン5.0g (18.6mmol) のTHF (30ml) 溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (13.5ml, 21.6mmol) を窒素下-78℃で滴下し、さらに室温で6時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気下でシクロヘキシルフルベン3.42g (23.4mmol) のTHF (20ml) 溶液を0℃で滴下し、さらに室温で16時間攪拌した。この反応溶液を冷水で分解してエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した後濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して固体を得た。この固体をメタノールから再結晶して5.36gの無色の固体を得た。

【0093】¹H-NMRスペクトル (270MHz、CDCl₃) δ 7.53(2H), 7.35-7.15(4H), 6.65~6.35, 5.93(3H), 3.91, 3.87(1H), 3.07, 2.92(2H), 1.90~0.90(10H), 1.32(18H)。

【0094】(3) シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド

(2) で合成した1-シクロペンタジエニル-1-

(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)シクロヘキサ

ン1.0g (2.36mmol) のTHF (20ml) 溶液に、窒素下で、メチルリチウムのジエチルエーテル溶液5.8ml (5.8mmol) を氷冷下で滴下し、さらに室温で7時間攪拌した。次いで、THFを窒素下で蒸留し、固体をヘキサンで洗浄した後、-78℃に冷却したジクロロメタンに溶解した。この溶液にジクロロメタンに溶解したジルコニウムテトラクロライド2 THF錯体 (0.81g, 2.15mmol) を-78℃に加え、24時間攪拌した後ゆっくりと室温に戻した。

【0095】さらに、この溶液をセライト濾過し、濾液から溶媒を濃縮し、-30℃で冷却し、析出した固体をペントランで洗浄し、減圧乾燥して90mgの赤色の固体を得た。

【0096】¹H-NMRスペクトル (270MHz、CDCl₃) δ 8.02(2H), 7.65(2H), 7.63(2H), 6.30(2H), 5.65(2H), 3.40~3.30(2H), 2.36~1.66(8H), 1.34(18H)。得られたメタロセン化合物の¹H-NMRスペクトルを図1に示す。またFD-MSによる質量分析によると、m/z=582~590 (M⁺) であった。これらの分析結果によると得られた化合物は目的とするメタロセン化合物であることが確認された。

【0097】実施例2

十分に窒素置換した5Lのオートクレーブに、実施例1で得られた赤色の固体1.7mgのトルエン溶液にアルミニウム換算で25mmolのメチルアルミノキサン (アルバマル製) を加え、0.325Nの水素、1.5kgのプロピレンの存在下で70℃で1時間重合した。重合後、プロピレンをバージし得られたポリマーを減圧下80℃、6時間乾燥した。得られたポリマーは485gであり、135℃テトラリンでの極限粘度 ([η]) = 0.504 dl/g、DSCでのポリマー融点 (T_m) = 138℃であり、GPCで測定したMwは36,200であり、赤外スペクトル分光 (IR) 分析結果からシンジオタクチックポリプロピレンであった。

【0098】実施例3

実施例2に於いてアルミニウム換算で25mmolのメチルアルミノキサンに代わってトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート11mgとトリイソブチルアルミニウム128mgを使用したこと以外は実施例2と同様にプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは450gであり、[η] = 0.51 dl/g、T_m = 138℃であり、GPCで測定したMwは37,000であり、IR分析結果からシンジオタクチックポリプロピレンであった。

【0099】実施例4

実施例2に於いてアルミニウム換算で25mmolのメチルアルミノキサンに代わってキシレンに溶解した10wt% 無水マレイン酸グラフトPP1gに120℃でメチルアルミノキサン0.75gを接触し、ヘプタンを加えて沈殿させた後、濾過、乾燥し、粉碎して得られた固体成分90mgに実施

例1で用いたメタロセン化合物1.7 mgを担持し、トリイソブチルアルミニウム128 mgを使用したこと以外は実施例2と同様にプロピレンの重合を行った。担体への担持方法は特開平9-309911の実施例1の方法に準じて行った。得られたポリマーは545gであり、 $[\eta]=0.50$ dl/g、 $T_m=134$ °Cであり、GPCで測定したMwは36,000であり、IR分析結果からシンジオタクチックポリプロピレンであった。

【0100】比較例1

実施例2に於いて実施例1で得られたシクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドに代わってジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドを0.82mgを使用したこと以外は実施例2と同様にプロピレンの重合を行った。

【0101】得られたポリマーは570gであり、 $[\eta]=0.68$ dl/g、 $T_m=136$ °Cであり、GPCで測定したMwは52,000であり、IR分析結果からシンジオタクチックポリプロピレンであった。

【0102】比較例2

【メタロセン化合物の合成】

(1) 1-シクロペンタジエニル-1-(フルオレニル)シクロヘキサン。

【0103】フルオレン5.0g (30mmol) のTHF (40ml) 溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (20ml, 32mmol) を窒素下-78°Cで滴下し、さらに室温で6時間撹拌した。

【0104】次いで、窒素雰囲気下でシクロヘキシルフルペン5.8g (39.7mmol) のTHF (20ml) 溶液を0°Cで滴下し、さらに室温で16時間撹拌した。

【0105】この反応溶液を冷水で分解してエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した後ろ過し、ろ液から溶媒を減圧下で除去して固体を得た。

【0106】この固体をメタノールから再結晶して7.58gの無色の固体を得た。

【0107】 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (90MHz、 CDCl_3) δ 7.65(2H), 7.39 ~ 7.13(6H), 6.45, 5.84(3H), 3.94(1H), 2.98, 2.70(2H), 2.00 ~ 1.15(10H)。

【0108】(2) シクロヘキシリデン(シクロペンタ

ジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド(1)で合成した1-シクロペンタジエニル-1-(フルオレニル)シクロヘキサン (0.5g, 1.6mmol) のTHF (20ml) 溶液に窒素下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (2.3ml, 4.6mmol) を氷冷下で滴下し、さらに室温で7時間撹拌した。

【0109】次いで、THFを窒素下で蒸留し、固体をヘキサンで洗浄した後、-78°Cに冷却したジクロロメタンに溶解した。この溶液にジクロロメタンに溶解したジルコニウムテトラクロライド2THF錯体 (0.81g, 2.15mmol) を-78°Cに加え、24時間撹拌した後ゆっくりと室温に戻した。さらに、この溶液をセライトろ過し、ろ液から一部溶媒を留去し、-30°Cで冷却し、析出した固体をペンタンで洗浄し、減圧乾燥して65mgの赤色の固体を得た。

【0110】 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (90MHz、 CDCl_3) δ 8.16(2H), 7.84 ~ 7.21(6H), 6.33(2H), 5.76(2H), 3.39 ~ 3.26(2H), 2.36 ~ 1.98(8H)。

【0111】(3) 重合

十分に窒素置換した5Lのオートクレーブに、(2)で得られたシクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド1.7mgのトルエン溶液にアルミニウム換算で25mmolのメチルアルミノキサン(アルベマール製)を加え、0.325Nの水素、1.5kgのプロピレンの存在下で70°Cで1時間重合した。

【0112】重合後、プロピレンをパージし得られたポリマーを減圧下80°C、6時間乾燥した。得られたポリマーは310gであり、135 °Cテトラリンでの極限粘度 ($[\eta]$) = 0.77dl/g、DSCでのポリマー融点 (T_m) = 135 °Cであり、GPCで測定したMwは56,000であり、赤外スペクトル分光 (IR) 分析結果からシンジオタクチックポリプロピレンであった。

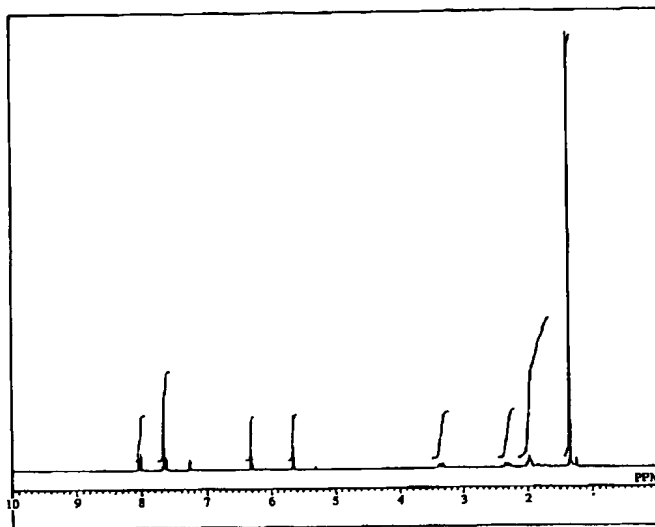
【0113】

【発明の効果】本発明の方法を実施することにより高立体的規則性かつ低分子量のポリオレフィンを製造することができ、工業的に極めて価値がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた本発明のメタロセン化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 正洋
山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号
三井化学株式会社内

(72)発明者 須永 忠弘
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 石井 行雄
大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学
株式会社内